

ブロックコポリマー系におけるヘリカルドメイン構造生成

森田裕史（東大工）、川勝年洋（東北大理）、土井正男（名大工）、
山口大輔、竹中幹人、橋本竹治（京大工）

1. 序

ジブロックポリマーの相分離構造は、Bates & Fredrickson らによる相図¹に代表されるように、系統的にまとめられてきた。一方で、これらの相構造を制御する方法についても実験的に様々な方法が提案されている。例えば、Thurn-Albrecht らは、薄膜に電場をかけることで、シリンダー構造の配向方向を制御している。² 本講演では、新たな方法として圧力制御により、ヘリカルドメイン構造のような特異な相分離構造を生成する可能性について提案する。従来ブロックポリマー系におけるヘリカルドメイン構造は、トリブロックポリマー系において、シリンダー状ドメインの周囲に観測されている。³ しかしながら、より単純な分子構造を持つジブロックポリマーを用いてバルク内に生成した例はない。

2. 特異な相分離構造とそのシステム

Figure 1に、我々がSelf Consistent Field (SCF)⁴ Simulationによって得た構造を示す。SCFの詳細については、ここでは省略する。得られた構造は3種で、我々は(a) Piled pancake, (b) Helix, (c) Tilted pancakeと呼んでいる。これらを構成している系は、長鎖と短鎖のA-Bジブロックポリマーを長鎖の体積分率 $\phi_{Long} = 0.2$ でブレンドした系で、長鎖、短鎖の各成分の長さは、 $N_{Long A} = 47$, $N_{Long B} = 53$ 及び $N_{Short A} = N_{Short B} = 12$ である。なお、これらのパラメータは、橋本研によるPS-PIブロックポリマーブレンド系の実験結果に沿って決めたものである。実験ではFig. 1(a)と同じ構造が安定構造として得られており、主として長鎖によって構成されるシリンダー状ドメインと主として短鎖からなるマトリックスの2相にマクロ相分離している。Figure 1に示した3つの構造はいずれも、シリンダー外部は乱雑相となっており、一方で(a)及び(c)では、シリンダー内部は長鎖によるラメラ（ミクロ相分離）構造となっている。⁵

3種の構造はいずれも周期境界条件の下でのSCF計算で得られたが、唯一の条件の違いは、システムサイズのみである。このことから、システムサイズとラメラの周期幅の間で不整合が生じ、Metastableの状態が実現されていると考えられる。この不整合性による効果を調べるために、ラメラの周期方向に伸張及び圧縮した構造の計算を行い、3つの構造の中でどの構造が最も安定であるかを明らかにした。この議論からヘリカルドメイン構造は、安定構造（piled pancake構造）をラメラ方向に伸張させることで得られる構造であることが示された。これらの詳細な結果は、研究会の当日に報告する。

実験的には、PS-PI/PS-PI系の一部の領域でDouble Helix型の構造が観測できており、ドメインの配向性等から判断して、ドメインの伸張方向に応力がかかり得られたのではないかと考えている。^{5,6}

3. ヘリカル構造生成に関する現実性

ブロックポリマー系以外で、周期構造の不整合性によって得られる特異な構造としては、流体のベナール対流で見られるZigzag不安定性があり、今回得られた構造の生成のメカニズムは、これらと同等であると考えられる。Zigzag構造ではなくHelix構造となった理由は、円筒形状の閉空間内による境界条件の影響であると思われる。

ベナール対流の場合には、シミュレーションや理論によりZigzag不安定性を調べるために、Newell-Whitehead方程式がしばしば用いられる。同じ型の方程式は、Belousov-Zhyabotinsky(BZ)反応を記述するための拡散発展方程式としても用いられる。両端が開放された円筒容器内におけるBZ反応実験で得られるHelicoidal chemical wave (進行波)のシミュレーションにおいても、同様の式が用いられている。我々が用いているSCF法における経路積分の方程式は、上記の拡散発展方程式と相似性があり、方程式からは、ベナール対流やBZ反応におけるZigzag不安定性と似たメカニズムでヘリカル構造が生成されている可能性が示唆される。ただし、前二者における時間のパラメーターが、ブロックポリマー系では、鎖の鎖長方向のパラメーターに対応しているという違いがある。また、ベナール対流やBZ反応における構造が、非平衡な動的な状態における構造に対して、我々の示したブロックポリマー系のヘリカル構造は、非平衡条件下ではあるが静的な状態として得られている点は重要である。このような構造の静的な性質により、高機能材料における素材として利用できる可能性が考えられる。

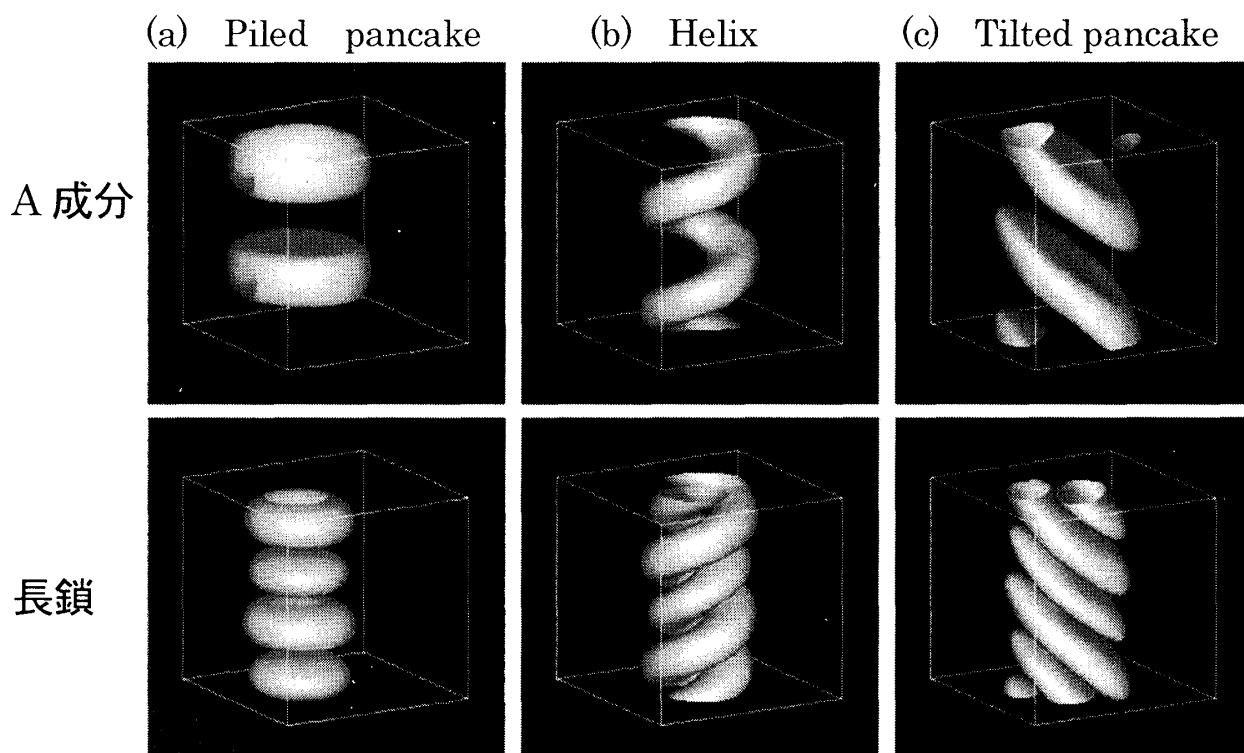


Figure 1. SCFシミュレーションによって得られた特異な相分離構造。図に示すのは、上段がA成分、下段が長鎖の各成分における最大密度の半値をとる面の空間配置を示す。

参考文献

- [1] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **52**, 32 (1999).
- [2] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T.P. Russell, H. M. Jaeger, *Macromolecules* **33**, 3250 (2000).
- [3] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules* **28**, 4558, (1995).
- [4] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **9**, 879 (1976); M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2660 (1994).
- [5] H. Morita, T. Kawakatsu, M. Doi, D. Yamaguchi, M. Takenaka, T. Hashimoto, *Macromolecules*, in press.
- [6] T. Hashimoto, N. Mitsumura, D. Yamaguchi, M. Takenaka, H. Morita, T. Kawakatsu, M. Doi, *Polymer* **42**, 8477 (2001).